

BEST AVAILABLE COPY PCT/JP 03/13801 #2

日本国特許
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 14 NOV 2003
28.10.03
PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月8日
Date of Application:

出願番号 特願2002-325895
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-325895]

出願人 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社
Applicant(s):

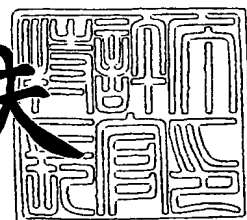
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年8月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3069867

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0001803
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C10M169/02
C08L 83/04

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社 研究開発本部内

【フリガナ】 フカイ ヒロシ

【氏名】 福井 弘

【特許出願人】

【識別番号】 000110077

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

【氏名又は名称】 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

【代表者】 齊藤 圭史郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057222

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱伝導性シリコン組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A)シリコンオイルを主剤とし、(B)熱伝導性充填剤を含有する熱伝導性シリコン組成物であって、前記(A)成分が分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルケノキシ基、またはアシロキシ基を有し、前記(B)成分が前記(A)成分により表面処理されていることを特徴とする熱伝導性シリコン組成物。

【請求項 2】 (A)成分が、さらに分子中にケイ素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を有するシリコンオイル、さらに分子中にケイ素原子に結合した水素原子を有するシリコンオイル、これらの混合物、またはこれらのヒドロシリル化反応混合物であることを特徴とする、請求項 1 記載の熱伝導性シリコン組成物。

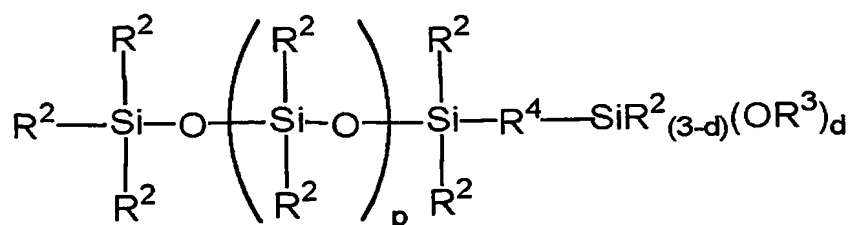
【請求項 3】 (A)成分が、(A₁)一般式：

$$[R^1_a R^2_{(3-a)} Si O (R^1_b R^2_{(2-b)} Si O)_m (R^2_2 Si O)_n]_c Si R^2_{[4-(c+d)]} (OR^3)_d$$

(式中、R¹は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、R²は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、R³はアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、またはアシル基であり、aは0～3の整数であり、bは1または2であり、cは1～3の整数であり、dは1～3の整数であり、かつ、c+dは2～4の整数であり、mは0以上の整数であり、nは0以上の整数であり、但し、aが0である場合には、mは1以上の整数である。)

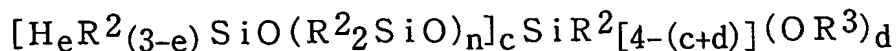
で表されるシリコンオイル、(A₂)一般式：

【化 1】



(式中、 R^2 、 R^3 、および d は前記と同じであり、 R^4 は酸素原子または二価炭化水素基であり、 p は 5 ～ 200 の整数である。)

で表されるシリコンオイル、(A₃)一般式:



(式中、 R^2 、 R^3 、 c 、 d 、および n は前記と同じであり、 e は 1 ～ 3 の整数である。)

で表されるシリコンオイル、前記(A₁)成分～前記(A₃)成分の少なくとも2種の混合物、または前記(A₁)成分と前記(A₃)成分のヒドロシリル化反応混合物であることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項4】 (B)成分がアルミナ粉末であることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

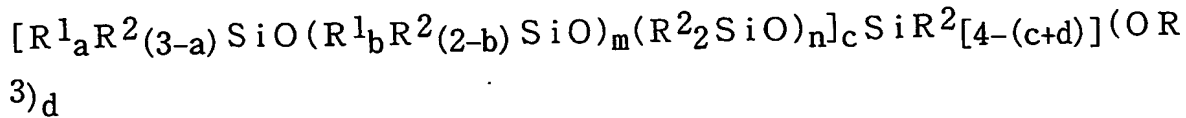
【請求項5】 (B)成分が、(B₁)平均粒径が0.1～20 μmである球状のアルミナ粉末、または(B₂)(B₂₁)平均粒径が5～50 μm (但し、5 μmを含まない。)である球状のアルミナ粉末と(B₂₂)平均粒径が0.1～5 μmである球状もしくは不定形状のアルミナ粉末との混合物であることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項6】 (B₂)成分が、(B₂₁)成分30～90重量%と(B₂₂)成分10～70重量%からなることを特徴とする、請求項5記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項7】 (B)成分の含有量が、(A)成分100重量部に対して500～3,500重量部であることを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項8】 (A)成分が、さらに分子中にケイ素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を有するシリコンオイル、またはさらに分子中にケイ素原子に結合した水素原子を有するシリコンオイルであり、さらに(C)前記(A)成分をヒドロシリル化反応により増粘させる成分 (但し、分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルケノキシ基、またはアシロキシ基を有するシリコンオイルを除く。)を含有することを特徴とする、請求項1記載の熱伝導性シリコン組成物。

【請求項 9】 (A)成分が、(A₁)一般式：



(式中、R¹は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、R²は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、R³はアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、またはアシル基であり、aは0～3の整数であり、bは1または2であり、cは1～3の整数であり、dは1～3の整数であり、かつ、c+dは2～4の整数であり、mは0以上の整数であり、nは0以上の整数であり、但し、aが0である場合には、mは1以上の整数である。)

で表されるシリコンオイルであることを特徴とする、請求項 8 記載の熱伝導性シリコン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱伝導性シリコン組成物に関し、詳しくは、高熱伝導性のシリコン組成物を得るために熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱作業性が良好である熱伝導性シリコン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、トランジスター、IC、メモリー素子等の電子部品を登載したプリント回路基板やハイブリッドICの高密度・高集積化にともなって、これらを効率よく放熱するために各種の熱伝導性シリコン組成物が使用されている。このような熱伝導性シリコン組成物としては、熱伝導性シリコングリース、熱伝導性シリコンゲル組成物、熱伝導性シリコンゴム組成物が知られている。

【0003】

このような熱伝導性シリコン組成物としては、例えば、シリコンオイルを主剤とし、酸化亜鉛やアルミナ粉末等の無機充填剤を含有する熱伝導性シリコン組成物（特開昭50-105573号公報、特開昭51-55870号公報、

および特開昭61-157587号公報参照)、オルガノポリシロキサン、ケイ素原子に結合したアルコキシ基またはアシロキシ基を有するオルガノポリシロキサン、熱伝導性充填剤、および硬化剤からなる熱伝導性シリコーン組成物(特開2000-256558号公報参照)、オルガノポリシロキサン、硬化剤、およびケイ素原子に結合したアルコキシ基を有するシルアルキレンオリゴシロキサンで表面処理された熱伝導性充填剤を含有する熱伝導性シリコーン組成物(特開2001-139815号公報参照)が提案されている。

【0004】

しかし、このような熱伝導性シリコーン組成物において、熱伝導性充填剤を高充填しようとした場合、得られる組成物の粘度が急激に上昇して取扱作業性が著しく低下するという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者は上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に達した。

すなわち、本発明の目的は、高熱伝導性のシリコーン組成物を得るために熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱作業性が良好である熱伝導性シリコーン組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A)シリコーンオイルを主剤とし、(B)熱伝導性充填剤を含有する熱伝導性シリコーン組成物であって、前記(A)成分が分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルケノキシ基、またはアシロキシ基を有し、前記(B)成分が前記(A)成分により表面処理されていることを特徴とする熱伝導性シリコーン組成物に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の熱伝導性シリコーン組成物を詳細に説明する。

(A)成分は本組成物の主剤であり、分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルケノキシ基、またはアシロキシ基を有するシ

リコーンオイルである。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示される。また、このアルコシアルコキシ基としては、メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基が例示される。また、このアルケノキシ基としては、ビニロキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基が例示される。また、このアシロキシ基としては、アセトキシ基、オクタノイルオキシ基が例示される。また、(A)成分は分子中にケイ素原子に結合した水素原子および／または脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を有していてもよい。この脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、エイコセニル基等の直鎖状アルケニル基；イソプロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-10-ウンデセニル基等の分岐鎖状アルケニル基；ビニルシクロヘキシル基、ビニルシクロドデシル基等の脂肪族不飽和結合を有する環状アルキル基；ビニルフェニル基等の脂肪族不飽和結合を有するアリール基；ビニルベンジル基、ビニルフェネチル基等の脂肪族不飽和結合を有するアラルキル基が例示される。また、(A)成分中のその他のケイ素原子に結合した基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、ターシャリーブチル基、イソブチル基、2-メチルウンデシル基、1-ヘキシルヘプチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の環状アルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、2-(2,4,6-トリメチルフェニル)プロピル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基が例示される。このような(A)成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、

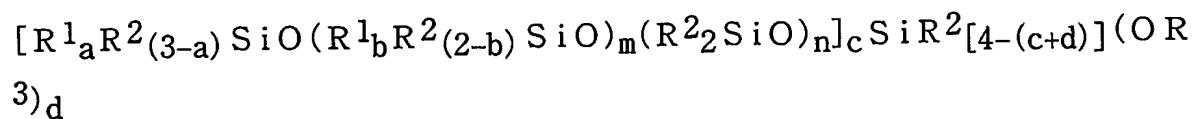
樹枝状（ dendリマー状）が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状である。このような（A）成分は、（B）成分の表面処理剤としても作用するので、（B）成分を多量に含有しても、本組成物の取扱作業性を悪化させない。（A）成分は液状であれば特に限定されず、25℃における粘度としては、5～100,000 mPa・s の範囲内であることが好ましく、特に、10～100,000 mPa・s の範囲内であることが好ましい。これは、（A）成分の25℃における粘度が前記範囲の下限未満であると揮発しやすくなる恐れがあるからであり、一方、前記範囲の上限を超えると、得られるシリコン組成物の取扱作業性や流動性が低下する傾向があるからである。

【0008】

本組成物において、（A）成分は1種もしくは2種以上の混合物であってもよく、また（A）成分が、さらに分子中にケイ素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を有するシリコンオイル、またはさらに分子中にケイ素原子に結合した水素原子を有するシリコンオイルである場合には、これらの混合物、あるいはこれらのヒドロシリル化反応混合物であってもよい。このヒドロシリル化反応混合物を調製する際に使用するヒドロシリル化反应用触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体等の白金系触媒が挙げられる。

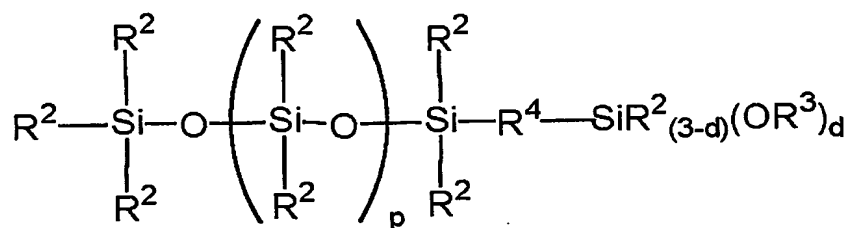
【0009】

このような（A）成分として具体的には、（A₁）一般式：

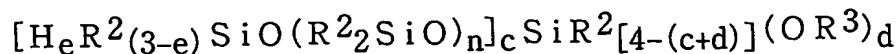


で表されるシリコンオイル、（A₂）一般式：

【化2】



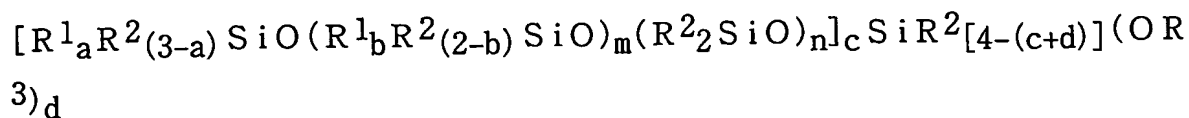
で表されるシリコンオイル、(A₃)一般式:



で表されるシリコンオイル、前記(A₁)成分～前記(A₃)成分の少なくとも2種の混合物、または前記(A₁)成分と前記(A₃)成分のヒドロシリル化反応混合物が例示される。

【0010】

(A₁)成分のシリコンオイルは、一般式:

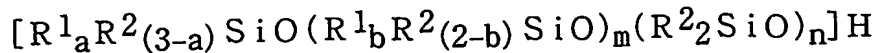


で表される。上式中、R¹は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基であり、具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、エイコセニル基等の直鎖状アルケニル基；イソプロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-メチル-10-ウンデセニル基等の分岐鎖状アルケニル基；ビニルシクロヘキシル基、ビニルシクロドデシル基等の脂肪族不飽和結合を有する環状アルキル基；ビニルフェニル基等の脂肪族不飽和結合を有するアリール基；ビニルベンジル基、ビニルフェネチル基等の脂肪族不飽和結合を有するアラルキル基等の脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が例示され、好ましくは直鎖状アルケニル基であり、特に好ましくはビニル基、アリル基、ヘキセニル基である。R¹中の脂肪族不飽和結合の位置は限定されないが、結合するケイ素原子より遠い位置であることが好ましい。また、上式中のR²は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、ターシャリーブチル基、イソブチル基、2-メチルウンデシル基、1-ヘキシルヘプチル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロペンチル基、シクロ

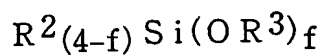
ヘキシル基、シクロデシル基等の環状アルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、2-(2,4,6-トリメチルフェニル)プロピル基等のアラルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくはアルキル基、アリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。また、上式中の R^3 はアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、またはアシル基である。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が例示される。また、このアルコキシアルキル基としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、メトキシプロピル基が例示される。また、このアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、1-エチル-2-メチルビニル基が例示される。また、このアシル基としては、アセチル基、オクタノイル基が例示される。この R^3 はアルキル基であることが好ましく、特に、メチル基、エチル基、プロピル基であることが好ましい。また、上式中の a は0～3の整数であり、好ましくは1である。また、上式中の b は1または2であり、好ましくは1である。また、上式中の c は1～3の整数であり、好ましくは1である。また、上式中の d は1～3の整数であり、好ましくは3である。ここで、上式中の $c+d$ は2～4の整数である。また、上式中の m は0以上の整数である。但し、上記 a が0である場合、上式中の m は1以上の整数である。このような m は0～100の整数であることが好ましく、さらには、1～100の整数であることが好ましく、さらには、5～100の整数であることが好ましく、さらには、10～100の整数であることが好ましく、特に、10～75の整数であることが好ましい。また、上式中の n は0以上の整数であり、好ましくは0～100の整数であり、より好ましくは1～100の整数であり、さらに好ましくは5～100の整数であり、より好ましくは10～100の整数であり、特に好ましくは10～75の整数である。

【0011】

このような(A_1)成分のシリコンオイルを調製する方法としては、例えば、一般式：



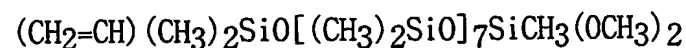
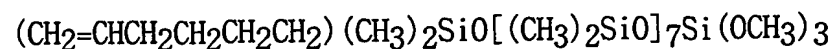
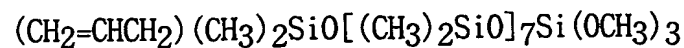
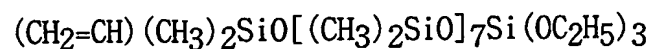
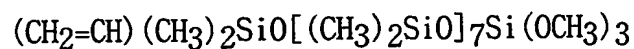
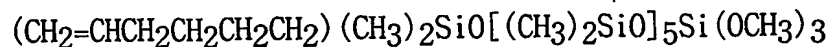
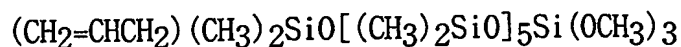
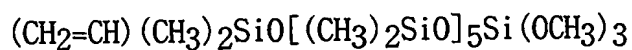
で表されるシラノール基末端シリコンオイルと分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物とを酢酸等の酸触媒の存在下でアルコキシ交換反応させる方法が挙げられる。このシラノール基末端シリコンオイルにおいて、式中の R^1 、および R^2 は前記と同様の基であり、また、式中の a 、 b 、 m 、および n は前記と同様の整数である。一方、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物は、一般式：



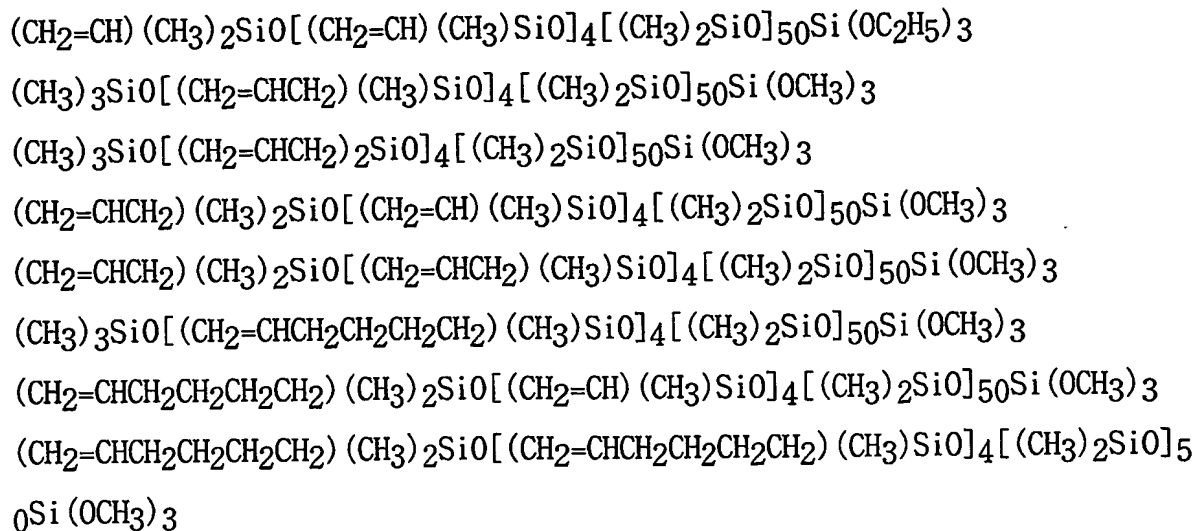
で表される。このアルコキシシラン化合物において、式中の R^2 、および R^3 は前記と同様の基である。また、式中の f は2～4の整数であり、好ましくは4である。このようなアルコキシシラン化合物としては、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン等のジアルコキシジアルキルシラン化合物；トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン等のトリアルコキシアルキルシラン化合物；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン化合物が挙げられる。また、酸触媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸が挙げられる。

【0012】

このような(A₁)成分としては、次のようなシリコンオイルが例示される。



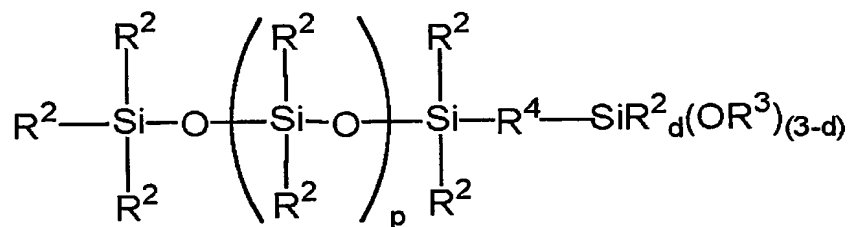
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₇SiCH₃(OCH₃)₂
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₂₅Si(OCH₃)₃
(CH₂=CHCH₂) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₂₅Si(OCH₃)₃
(CH₂=CHCH₂CH₂CH₂CH₂) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₂₅Si(OCH₃)₃
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₂₅Si(OC₂H₅)₃
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₂₅SiCH₃(OCH₃)₂
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₅₀Si(OCH₃)₃
(CH₂=CHCH₂) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₅₀Si(OCH₃)₃
(CH₂=CHCH₂CH₂CH₂CH₂) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₅₀Si(OCH₃)₃
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₅₀Si(OC₂H₅)₃
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₃)₂SiO]₅₀SiCH₃(OCH₃)₂
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CH)₂SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OC₂H₅)₃
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₂=CH)₂SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OC₂H₅)₃
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CHCH₂) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CHCH₂)₂SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₂=CHCH₂) (CH₃)₂SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₂=CHCH₂) (CH₃)₂SiO[(CH₂=CHCH₂) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CHCH₂CH₂CH₂CH₂) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₂=CHCH₂CH₂CH₂CH₂) (CH₃)₂SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄Si(OCH₃)₃
(CH₂=CHCH₂CH₂CH₂CH₂) (CH₃)₂SiO[(CH₂=CHCH₂CH₂CH₂CH₂) (CH₃)SiO]₁[(CH₃)₂SiO]₄
Si(OCH₃)₃
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₂[(CH₃)₂SiO]₁₀Si(OCH₃)₃
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CH)₂SiO]₂[(CH₃)₂SiO]₁₀Si(OCH₃)₃
(CH₃)₃SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₂[(CH₃)₂SiO]₁₀Si(OC₂H₅)₃
(CH₂=CH) (CH₃)₂SiO[(CH₂=CH) (CH₃)SiO]₂[(CH₃)₂SiO]₁₀Si(OCH₃)₃



【0013】

また、(A₂)成分のシリコンオイルは、一般式：

【化3】



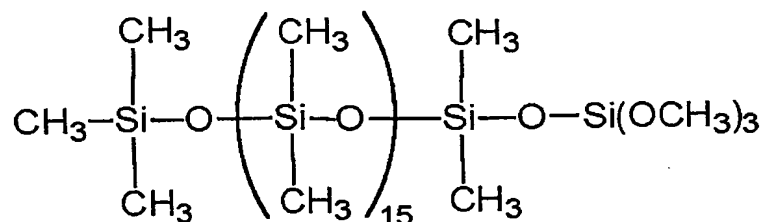
で表される。上式中の R² は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくはアルキル基、アリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数 1～4 のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。また、上式中の R³ はアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、またはアシル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくはアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基である。また、上式中の R⁴ は酸素原子または二価炭化水素基である。R⁴ の二価炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基；エチレンオキシエチレン基、エチレンオキシプロピレン基等のアルキレンオキシアルキレン基が挙げられる。特に、R⁴ は酸素原子であることが好ましい。また、上式中の p は 5～200 の整数であり、好ましくは 10～180 の整数であり、さらに好ましくは 15～150 の整数であり、特に好ましくは 15～120 の整数である。これは、上式中の

p が前記範囲の下限未満であると、熱伝導性のシリコン組成物を得るために (B) 成分を多量に含有させることができなくなる傾向があるからであり、一方、前記範囲の上限を超えると、(B) 成分の表面に拘束される分子体積が増えすぎて、(B) 成分を多量に含有させることができなくなる傾向があるからである。特に、本組成物中の (B) 成分の含有量を 80 容積% 以上のような極めて高い含有量にすると、(B) 成分の粒子間距離が平均的に短くなるために、この傾向は顕著である。また、上式中の d は 1 ~ 3 の整数であり、好ましくは 3 である。

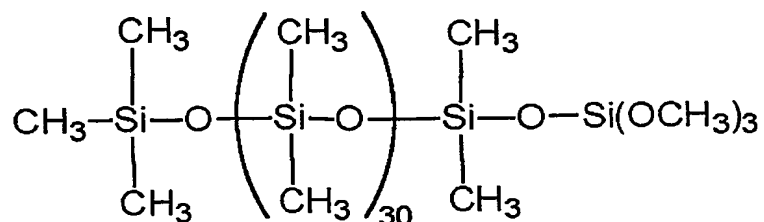
【0014】

このような (A₂) 成分のシリコンオイルとしては、例えば、

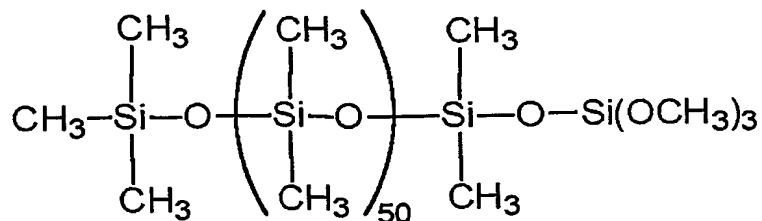
【化 4】



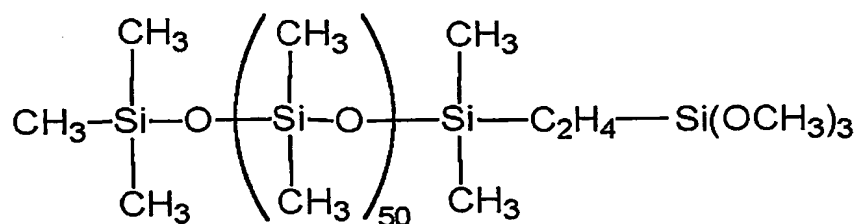
【化 5】



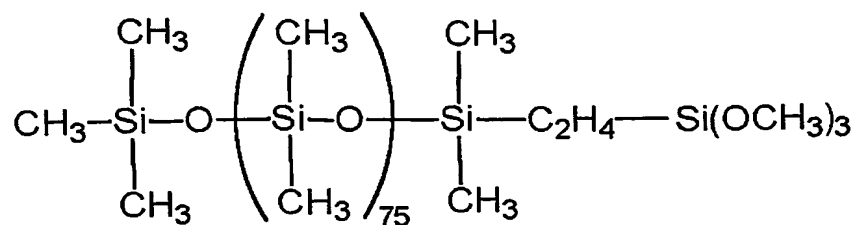
【化 6】



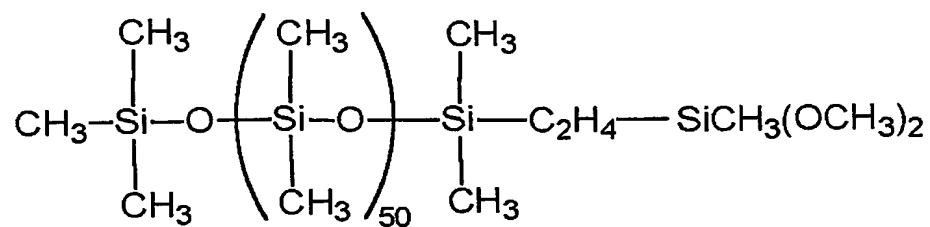
【化 7】



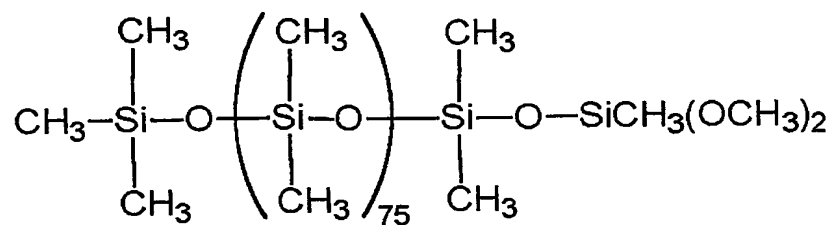
【化 8】



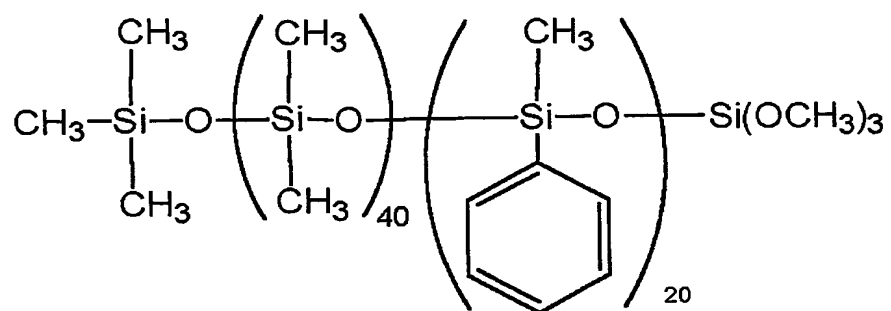
【化 9】



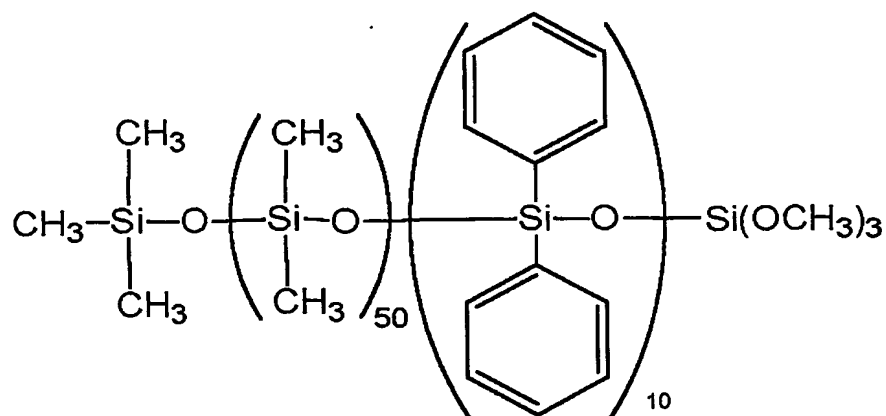
【化 10】



【化 11】



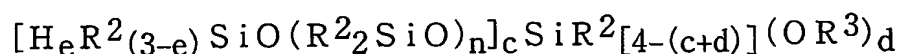
【化12】



が挙げられる。

【0015】

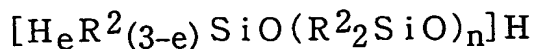
また、(A₃)成分のシリコンオイルは、一般式：



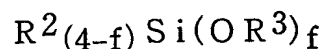
で表される。上式中の R²は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくはアルキル基、アリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。また、上式中の R³はアルキル基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、またはアシル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくはアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基である。また、上式中の e は1～3の整数であり、好ましくは1である。また、上式中の c は1～3の整数であり、好ましくは1である。また、上式中の d は1～3の整数であり、好ましくは3である。ここで、上式中の c + d は2～4の整数である。また、上式中の n は0以上の整数であり、好ましくは0～100の整数であり、より好ましくは1～100の整数であり、さらに好ましくは5～100の整数であり、より好ましくは10～100の整数であり、特に好ましくは10～75の整数である。

【0016】

このような(A₃)成分のシリコンオイルを調製する方法としては、例えば、一般式：



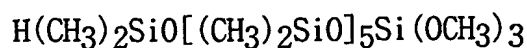
で表されるシラノール基末端シリコンオイルと一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物とを酢酸等の酸触媒の存在下でアルコキシ交換反応させる方法が挙げられる。このシラノール末端シリコンオイルにおいて、式中の R^2 は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の e は1～3の整数であり、好ましくは1である。また、上式中の n は0以上の整数であり、好ましくは0～100の整数であり、より好ましくは1～100の整数であり、さらに好ましくは5～100の整数であり、より好ましくは10～100の整数であり、特に好ましくは10～75の整数である。一方、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルコキシ基を有するアルコキシシラン化合物は、一般式：



で表される。このアルコキシシラン化合物において、式中の R^2 は同種または異種の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の R^3 はアルキル基、アルコシアルキル基、アルケニル基、またはアシル基であり、前記と同様の基が例示される。また、上式中の f は2～4の整数であり、好ましくは4である。このようなアルコキシシラン化合物としては、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン等のジアルコキシジアルキルシラン化合物；トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン等のトリアルコキシアルキルシラン化合物；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン化合物が挙げられる。また、酸触媒としては、例えば、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸が挙げられる。

【0017】

このような(A₃)成分としては、次のようなシリコンオイルが例示される。



$\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{10}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{25}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{25}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{25}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{25}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{25}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{50}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{50}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{50}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{75}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{100}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{100}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{100}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{100}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{120}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

【 0 0 1 8 】

本組成物において、(A)成分は、前記(A₁)成分～前記(A₃)成分の1種もしくは少なくとも2種の混合物、あるいは前記(A₁)成分と前記(A₃)成分のヒドロシリル化反応混合物であってもよい。このヒドロシリル化反応混合物を調製する際に使用するヒドロシリル化反応用触媒としては、前記と同様の白金系触媒が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

(B)成分は本組成物に熱伝導性を付与するための熱伝導性充填剤であり、前記(A)成分により表面処理されていることを特徴とする。このような(B)成分の熱伝導性充填剤としては、例えば、アルミニウム粉末、銅粉末、ニッケル粉末等の金属系粉末；アルミナ粉末、酸化マグネシウム粉末、酸化ベリリウム粉末、酸化

クロム粉末、酸化チタン粉末等の金属酸化物系粉末；窒化ホウ素粉末、窒化アルミニウム粉末等の金属窒化物系粉末；炭化ホウ素粉末、炭化チタン粉末、炭化珪素粉末等の金属炭化物系粉末；Fe-Si合金、Fe-Al合金、Fe-Si-Al合金、Fe-Si-Cr合金、Fe-Ni合金、Fe-Ni-Co合金、Fe-Ni-Mo合金、Fe-Co合金、Fe-Si-Al-Cr合金、Fe-Si-B合金、Fe-Si-Co-B合金等の軟磁性合金粉；Mn-Znフェライト、Mn-Mg-Znフェライト、Mg-Cu-Znフェライト、Ni-Znフェライト、Ni-Cu-Znフェライト、Cu-Znフェライト等のフェライト、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0020】

また、(B)成分の形状としては、例えば、球状、針状、円盤状、棒状、扁平形状、不定形状が挙げられる。本組成物に電気絶縁性が要求される場合には、(B)成分は、金属酸化物系粉末、金属窒化物系粉末、金属炭化物系粉末であることが好ましく、特に、アルミナ粉末であることが好ましい。(B)成分の平均粒径は限定されないが、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、(B)成分は、(B₁)平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である球状のアルミナ粉末、あるいは(B₂)(B₂₁)平均粒径が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ （但し、 $5 \mu\text{m}$ を含まない。）である球状のアルミナ粉末と(B₂₂)平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である球状もしくは不定形状のアルミナ粉末との混合物であることが好ましい。(B₂)成分において、(B₂₁)成分の含有量は30～90重量%であり、(B₂₂)成分の含有量は10～70重量%であることが好ましい。

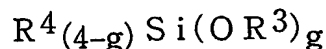
【0021】

本組成物において、(B)成分の含有量は限定されないが、良好な熱伝導性を有するシリコン組成物を形成するためには、容積%については、本組成物中の少なくとも30容積%であることが好ましく、さらに、30～90容積%の範囲内であることが好ましく、さらに、60～90容積%の範囲内であることが好ましく、特に、80～90容積%の範囲内であることが好ましい。同様に、良好な熱伝導性を有するシリコン組成物を形成するためには、(B)成分の含有量は、重

量%については、本組成物中の少なくとも50重量%であることが好ましく、さらに、70～98重量%の範囲内であることが好ましく、特に、90～97重量%の範囲内であることが好ましい。(B)成分の含有量として、具体的には、(A)成分100重量部に対して500～3,500重量部の範囲内であることが好ましく、さらに、500～2,500重量部の範囲内であることが好ましく、特に、800～2,500重量部の範囲内であることが好ましい。これは、(B)成分の含有量が前記範囲の下限未満であると、得られるシリコン組成物の熱伝導性が不十分となる傾向があるからであり、一方、前記範囲の上限を超えると、得られるシリコン組成物の粘度が高くなりすぎて、得られるシリコン組成物中に(B)成分を均一に分散できなかったり、その取扱作業性が著しく低下する傾向があるからである。

【0022】

本組成物では、上記(B)成分の熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱作業性が良好である熱伝導性シリコン組成物を得るために、一般式：



(式中、 R^4 は一価炭化水素基であり、 R^3 はアルキル基、アルコキシアリル基、アルケニル基、またはアシル基であり、 g は1～3の整数である。)

で表されるシラン化合物を添加してもよい。このシラン化合物において、式中の R^4 は一価炭化水素基であり、前記の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基、および前記の脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基が例示される。また、式中の R^3 はアルキル基、アルコキシアリル基、アルケニル基、またはアシル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中の g は1～3の整数であり、好ましくは2、3である。このようなシラン化合物としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ノニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン；メチルトリ(メトキシエトキシ)シラン等のアルコキシアリルコキシシラン；メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルケノキシシラン；メチルトリアセトキシシラン等のアシロキシシランが例示される。

【0023】

本組成物において、上記のシラン化合物の含有量は限定されず、上記(A)成分と共に(B)成分の表面を処理して、得られる熱伝導性シリコーン組成物中への分散性を向上できる量であればよく、具体的には、(B)成分100重量部に対して0.001～10重量部の範囲内であることが好ましく、特に、(B)成分100重量部に対して0.001～5重量部の範囲内であることが好ましい。これは、上記のシラン化合物の含有量が前記範囲の下限未満であると、(B)成分を多量に含有した場合に、得られるシリコーン組成物の貯蔵中に(B)成分が沈降分離したり、ちょう度が著しく低下する傾向があるからであり、一方、前記範囲の上限を超えると、得られるシリコーン組成物の物理的特性が低下する傾向があるからである。

【0024】

本組成物を調製する方法は限定されず、例えば、①(A)成分に必要な応じて上記のシラン化合物を添加し、これに(B)成分を混合して調製する方法、②(A)成分と(B)成分を混合し、必要な応じて上記のシラン化合物を混合して調製する方法、③上記のシラン化合物と(B)成分を混合した後、(A)成分を混合して調製する方法が挙げられ、特に①の方法であることが好ましい。このように本組成物中に(A)成分、あるいは(A)成分と上記のシラン化合物は(B)成分の表面を処理した状態で含有されているか、または本組成物中に単に含有されていてもよい。また、(B)成分を(A)成分、あるいは(A)成分と上記のシラン化合物により処理する際、その処理を促進するために、加熱したり、あるいは酢酸、リン酸などの酸性物質や、トリアルキルアミン、4級アンモニウム塩類、アンモニアガス、炭酸アンモニウムなどの塩基性物質を併用してもよい。

【0025】

また、(A)成分が、さらに分子中にケイ素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を有するシリコーンオイル、またはさらに分子中にケイ素原子に結合した水素原子を有するシリコーンオイルであり、さらに(C)前記(A)成分をヒドロシリル化反応により増粘させる成分を含有してもよい。但し、この(C)成分は、分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基、アルコキシアルコキ

シ基、アルケノキシ基、またはアシロキシ基を有するシリコーンオイルを除くものである。

【0026】

(A)成分が前記(A₁)成分である場合、(C)成分はケイ素原子に結合した水素原子を一分子中に少なくとも1個有するシリコーンオイル（但し、分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルケノキシ基、またはアシロキシ基を有するシリコーンオイルを除く。）と白金系触媒からなるものであることが好ましく、また、(A)成分が前記(A₃)成分である場合、(C)成分はケイ素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を一分子中に少なくとも1個有するシリコーンオイル（但し、分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルケノキシ基、またはアシロキシ基を有するシリコーンオイルを除く。）と白金系触媒からなるものであることが好ましい。

【0027】

(C)成分中のケイ素原子に結合した水素原子を一分子中に少なくとも1個有するシリコーンオイルにおいて、水素原子以外のケイ素原子結合に結合している基としては、前記の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基が基が例示され、好ましくはアルキル基、アリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。このシリコーンオイルの25℃における粘度は限定されないが、1～100,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、1～5,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。このシリコーンオイルの分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹枝状（デンドリマー状）が挙げられる。このシリコーンオイルとしては、例えば、これらの分子構造を有する単一重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0028】

このようなシリコーンオイルとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー、

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサンコポリマー、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノシロキサンコポリマー、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0029】

本組成物において、このシリコンオイルの含有量は、(A₁)成分を増粘するに十分な量であり、具体的には、(A₁)成分中のケイ素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基1モルに対して、本成分中のケイ素原子に結合した水素原子が0.1～10モルの範囲内となる量であることが好ましく、さらに、0.1～5モルの範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.1～3.0モルの範囲内となる量であることが好ましい。これは本成分の含有量が前記範囲の下限未満となる量であると、(A₁)成分を十分に増粘できなくなる傾向があるからであり、一方、前記範囲の上限を超えても(A₁)成分を十分に増粘できなくなる傾向があるからである。

【0030】

また、(C)成分中のケイ素原子に結合した脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基を一分子中に少なくとも1個有するシリコンオイルにおいて、脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基としては、前記と同様の基が例示され、好ましくは直鎖状アルケニル基であり、特に好ましくはビニル基、アリル基、またはヘキセニル基である。また、脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基以外のケイ素原子結合に結合している基としては、前記の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基が基が例示され、好ましくはアルキル基、アリール基であり、さらに好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基、エチル基である。このシリコンオイルの25℃における粘度は限定されないが、20～100,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、さらに、50～100,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、さらに、50～50,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、100～50,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。このシリコンオイルの分子構造は限定されず、例えば、

直鎖状、分岐鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、樹枝状（デンドリマー状）が挙げられる。このシリコンオイルとしては、例えば、これらの分子構造を有する単一重合体、これらの分子構造からなる共重合体、またはこれらの混合物が挙げられる。

【0031】

このようなシリコンオイルとしては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルフェニルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノシロキサンコポリマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリル基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、分子鎖両末端メチルジメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリエトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメトキシシリルエチル基封鎖ジメチルポリシロキサン、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0032】

本組成物において、このシリコンオイルの含有量は、(A₃)成分を増粘するに十分な量であり、具体的には、本成分中のケイ素原子に結合した脂肪族不飽和

結合を有する一価炭化水素基 1 モルに対して、(A₃)成分中のケイ素原子に結合した水素原子が 0.1 ~ 10 モルの範囲内となる量であることが好ましく、さらに、0.1 ~ 5 モルの範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.1 ~ 3.0 モルの範囲内となる量であることが好ましい。これは本成分の含有量が前記範囲の下限未満となる量であると、(A₃)成分を十分に増粘できなくなる傾向があるからで、一方、前記範囲の上限を超えても (A₃)成分を十分に増粘できなくなる傾向があるからである。

【0033】

また、(C)成分中の白金系触媒は(A₁)成分あるいは(A₃)成分のヒドロシリル化反応による増粘を促進するための触媒であり、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、白金のカルボニル錯体が挙げられる。

【0034】

本組成物において、白金系触媒の含有量は、(A₁)成分あるいは(A₃)成分のヒドロシリル化反応による増粘を促進する量であり、具体的には、本組成物において、本成分中の白金金属が重量単位で 0.01 ~ 1,000 ppm の範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.1 ~ 500 ppm の範囲内となる量であることが好ましい。これは、本成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、(A₁)成分あるいは(A₃)成分のヒドロシリル化反応による増粘を促進できなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超える量を含有しても (A₁)成分あるいは(A₃)成分のヒドロシリル化反応による増粘を顕著に促進できないからである。

【0035】

さらに、本組成物は、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、ヒュームド酸化チタン等の充填剤、この充填剤の表面を有機ケイ素化合物により疎水化处理した充填剤を含有しても良い。

【0036】

【実施例】

本発明の熱伝導性シリコーン組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の物性は25℃における値である。また、熱伝導性シリコーン組成物のちょう度、熱伝導率を次のようにして測定した。

[熱伝導性シリコーン組成物のちょう度]

熱伝導性シリコーン組成物の1/4ちょう度をJIS K 2220に規定の方法にて測定した。なお、ちょう度の値が大きいということは、熱伝導性シリコーン組成物の可塑性が大きく、取扱性が優れることを意味する。

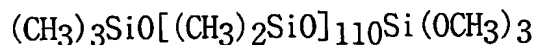
[熱伝導性シリコーン組成物の熱伝導率]

熱伝導性シリコーン組成物をポリ塩化ビニリデンフィルムで包み、この熱伝導率をJIS R 2616に規定の熱線法に従って、京都電子工業株式会社製の迅速熱伝導率計 QTM-500により測定した。

【0037】

[実施例1]

混合装置に、粘度125mPa・sである、式：

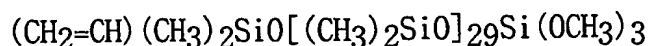


で表されるシリコーンオイル5.0重量部、平均粒径が10μmである球状アルミナ粉末95重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコーングリースを調製した。この熱伝導性シリコーングリースの1/4ちょう度は110であり、熱伝導率は5.5W/m・Kであった。

【0038】

[実施例2]

混合装置に、粘度24mPa・sである、式：

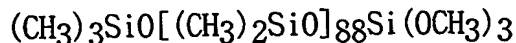


で表されるシリコーンオイル5.0重量部、平均粒径が10μmである球状アルミナ粉末95重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコーングリースを調製した。この熱伝導性シリコーングリースの1/4ちょう度は135であり、熱伝導率は5.5W/m・Kであった。

【0039】

[実施例3]

混合装置に、粘度 85 mPa·s である、式：

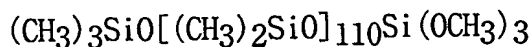


で表されるシリコンオイル 5.0 重量部、平均粒径が 10 μm である球状アルミナ粉末 95 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積% である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 130 であり、熱伝導率は 5.5 W/m·K であった。

【0040】

[実施例 4]

混合装置に、粘度 125 mPa·s である、式：

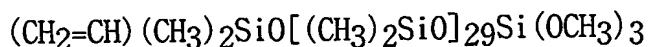


で表されるシリコンオイル 5.0 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積% である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 113 であり、熱伝導率は 6.0 W/m·K であった。

【0041】

[実施例 5]

混合装置に、粘度 24 mPa·s である、式：

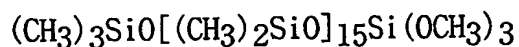


で表されるシリコンオイル 5.0 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積% である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 123 であり、熱伝導率は 6.0 W/m·K であった。

【0042】

[実施例 6]

混合装置に、粘度 15 mPa·s である、式：



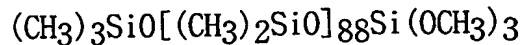
で表されるシリコンオイル 5.0 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状ア

ルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が $2.2 \mu\text{m}$ である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 125 であり、熱伝導率は $6.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0043】

[実施例 7]

混合装置に、粘度 $85 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、式：

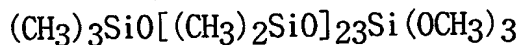


で表されるシリコンオイル 5.0 重量部、平均粒径が $40 \mu\text{m}$ である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が $2.2 \mu\text{m}$ である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 112 であり、熱伝導率は $6.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0044】

[実施例 8]

混合装置に、粘度 $22 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、式：

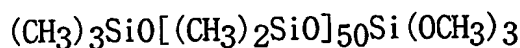


で表されるシリコンオイル 5.0 重量部、平均粒径が $40 \mu\text{m}$ である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が $2.2 \mu\text{m}$ である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 110 であり、熱伝導率は $6.0 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0045】

[実施例 9]

混合装置に、粘度 $49 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、式：



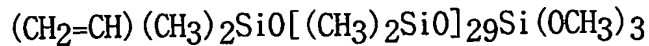
で表されるシリコンオイル 5.0 重量部、平均粒径が $40 \mu\text{m}$ である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が $2.2 \mu\text{m}$ である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%であ

る熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は119であり、熱伝導率は6.0 W/m·Kであった。

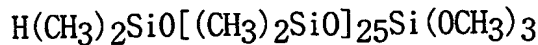
【0046】

[実施例10]

混合装置に、粘度24 mPa·sである、式：



で表されるシリコンオイル3.39重量部、粘度24 mPa·sである、式：



で表されるシリコンオイル1.56重量部、平均粒径が10 μmである球状アルミナ粉末95重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は123であり、熱伝導率は5.5 W/m·Kであった。

【0047】

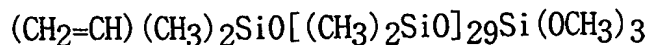
[実施例11]

実施例10で調製した熱伝導性シリコングリースに、白金含有量が0.5重量%である白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体0.05重量部を室温で混合して熱伝導性シリコン組成物を調製した。この組成物を80℃で15分間加熱することによりヒドロシリル化反応させて、熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は75であり、熱伝導率は5.5 W/m·Kであった。

【0048】

[実施例12]

混合装置に、粘度24 mPa·sである、式：



で表されるシリコンオイル4.2重量部、粘度が15 mPa·sである分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.13重量%）0.75重量部、平均粒径が10 μmである球状アルミナ粉末95重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シ

リコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は128であり、熱伝導率は6.0 W/m·Kであった。

【0049】

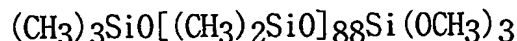
[実施例13]

実施例12で調製した熱伝導性シリコングリースに白金含有量が0.5重量%である白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体0.05重量部を室温で混合して熱伝導性シリコン組成物を調製した。この組成物を80℃で15分間加熱することによりヒドロシリル化反応させて、熱伝導性シリコングリースを作製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は67であり、熱伝導率は6.0 W/m·Kであった。

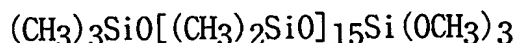
【0050】

[実施例14]

混合装置に、粘度85 mPa·sである、式：



で表されるシリコンオイル2.5重量部、粘度15 mPa·sである、式：

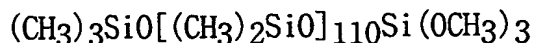


で表されるシリコンオイル2.5重量部、平均粒径が40 μmである真球状アルミナ粉末57重量部、平均粒径が2.2 μmである不定形状アルミナ粉末38重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は144であり、熱伝導率は6.0 W/m·Kであった。

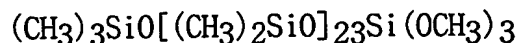
【0051】

[実施例15]

混合装置に、粘度125 mPa·sである、式：



で表されるシリコンオイル2.5重量部、粘度22 mPa·sである、式：



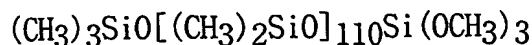
で表されるシリコンオイル2.5重量部、平均粒径が40 μmである真球状アルミナ粉末57重量部、平均粒径が2.2 μmである不定形状アルミナ粉末38

重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は125であり、熱伝導率は6.0 W/m·Kであった。

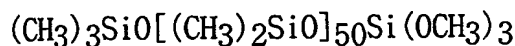
【0052】

[実施例16]

混合装置に、粘度125 mPa·sである、式：



で表されるシリコンオイル2.5重量部、粘度49 mPa·sである、式：

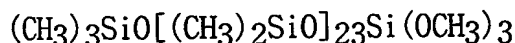


で表されるシリコンオイル2.5重量部、平均粒径が40 μmである真球状アルミナ粉末57重量部、平均粒径が2.2 μmである不定形状アルミナ粉末38重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は124であり、熱伝導率は6.0 W/m·Kであった。

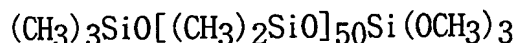
【0053】

[実施例17]

混合装置により、粘度22 mPa·sである、式：



で表されるシリコンオイル2.5重量部、粘度49 mPa·sである、式：

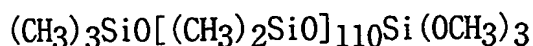


で表されるシリコンオイル2.5重量部、平均粒径が40 μmである真球状アルミナ粉末57重量部、平均粒径が2.2 μmである不定形状アルミナ粉末38重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの1/4ちょう度は121であり、熱伝導率は6.0 W/m·Kであった。

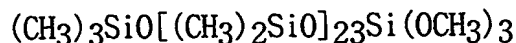
【0054】

[実施例18]

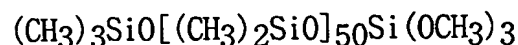
混合装置に、粘度125 mPa·sである、式：



で表されるシリコンオイル 1.66 重量部、粘度 22 mPa・s である、式:



で表されるシリコンオイル 1.66 重量部、粘度 49 mPa・s である、式:

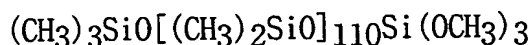


で表されるシリコンオイル 1.66 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 132 であり、熱伝導率は 6.0 W/m・K であった。

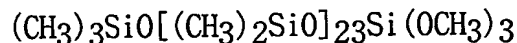
【0055】

[実施例 19]

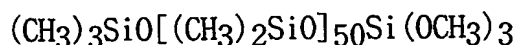
混合装置に、粘度 125 mPa・s である、式:



で表されるシリコンオイル 3.33 重量部、粘度 22 mPa・s である、式:



で表されるシリコンオイル 0.83 重量部、粘度 49 mPa・s である、式:

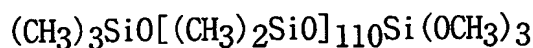


で表されるシリコンオイル 0.83 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 121 であり、熱伝導率は 6.0 W/m・K であった。

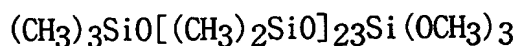
【0056】

[実施例 20]

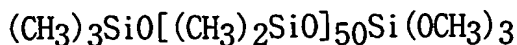
混合装置に、粘度 125 mPa・s である、式:



で表されるシリコンオイル 0.83 重量部、粘度 22 mPa・s である、式:



で表されるシリコンオイル 3.33 重量部、粘度 49 mPa・s である、式:

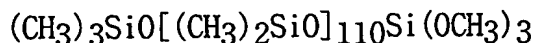


で表されるシリコンオイル 0.83 重量部、平均粒径が $40\ \mu\text{m}$ である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が $2.2\ \mu\text{m}$ である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 125 であり、熱伝導率は $6.0\ \text{W/m}\cdot\text{K}$ であった。

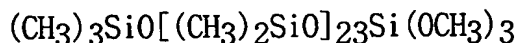
【0057】

[実施例 21]

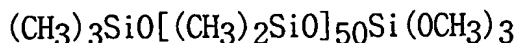
混合装置に、粘度 $125\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ である、式：



で表されるシリコンオイル 0.83 重量部、粘度 $22\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ である、式：



で表されるシリコンオイル 0.83 重量部、粘度 $49\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ である、式：

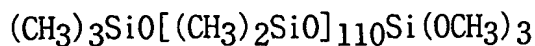


で表されるシリコンオイル 3.33 重量部、平均粒径が $40\ \mu\text{m}$ である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が $2.2\ \mu\text{m}$ である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 128 であり、熱伝導率は $6.0\ \text{W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0058】

[実施例 22]

混合装置に、粘度 $125\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ である、式：

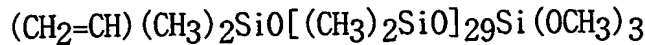


で表されるシリコンオイル 25.0 重量部、平均粒径が $10\ \mu\text{m}$ である球状アルミナ粉末 237.5 重量部を投入し、室温で混合した後、さらに同じアルミナ粉末を同量投入し、室温で混合した。次に、この混合物を、 $10\ \text{torr}$ 以下の減圧下、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 115 であり、熱伝導率は $5.8\ \text{W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0059】

[実施例 23]

混合装置に、粘度 24 mPa・s である、式：

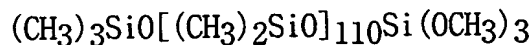


で表されるシリコンオイル 25.0 重量部、平均粒径が 10 μm である球状アルミナ粉末 237.5 重量部を投入し、室温で混合した後、さらに同じアルミナ粉末を同量投入し、室温で混合した。次に、この混合物を、10 torr 以下の減圧下、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積% である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 162 であり、熱伝導率は 4.8 W/m・K であった。

【0060】

[実施例 24]

混合装置に、粘度 125 mPa・s である、式：

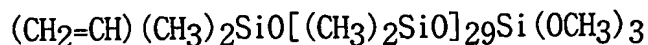


で表されるシリコンオイル 25.0 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状アルミナ粉末 142.5 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状アルミナ粉末 95 重量部を投入し、室温で混合した後、さらに同じアルミナ粉末をそれぞれ同量投入し、室温で混合した。次に、この混合物を、10 torr 以下の減圧下、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積% である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 95 であり、熱伝導率は 5.9 W/m・K であった。

【0061】

[実施例 25]

混合装置に、粘度 24 mPa・s である、式：



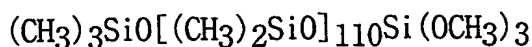
で表されるシリコンオイル 25.0 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状アルミナ粉末 142.5 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状アルミナ粉末 95 重量部を投入し、室温で混合した後、さらに同じアルミナ粉末をそれぞれ同量投入し、室温で混合した。次に、この混合物を、10 torr 以下の減圧下、室

温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコーングリースを調製した。この熱伝導性シリコーングリースの1/4ちょう度は151であり、熱伝導率は5.8 W/m·Kであった。

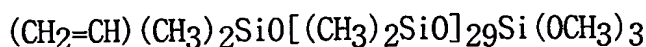
【0062】

[実施例26]

混合装置に、粘度125 mPa·sである、式：



で表されるシリコーンオイル12.5重量部、混合装置に、粘度24 mPa·sである、式：

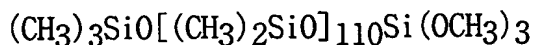


で表されるシリコーンオイル12.5重量部、平均粒径が10 μmである球状アルミナ粉末237.5重量部を投入し、室温で混合した後、さらに同じアルミナ粉末を同量投入し、室温で混合した。次に、この混合物を、10 torr以下の減圧下、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコーングリースを調製した。この熱伝導性シリコーングリースの1/4ちょう度は128であり、熱伝導率は5.1 W/m·Kであった。

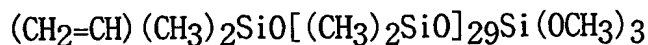
【0063】

[実施例27]

混合装置に、粘度125 mPa·sである、式：



で表されるシリコーンオイル2.5重量部、混合装置に、粘度24 mPa·sである、式：



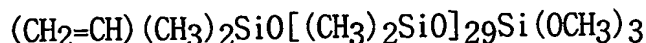
で表されるシリコーンオイル2.5重量部、平均粒径が40 μmである真球状アルミナ粉末142.5重量部、平均粒径が2.2 μmである不定形状アルミナ粉末95重量部を投入し、室温で混合した後、さらに同じアルミナ粉末をそれぞれ同量投入し、室温で混合した。次に、この混合物を、10 torr以下の減圧下、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が82.8容積%である熱伝導性シリコーングリースを調製した。この熱伝導性シリコーングリースの1/4ちょう度は143

であり、熱伝導率は $5.9 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0064】

[実施例 28]

混合装置に、粘度 $24 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である、式：



で表されるシリコンオイル 21.0 重量部、粘度が $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.13 重量%）3.75 重量部、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ である球状アルミナ粉末 237.5 重量部を投入し、室温で混合した後、さらに同じアルミナ粉末を同量投入し、室温で混合した。次に、この混合物を、10 torr 以下の減圧下、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積% である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 157 であり、熱伝導率は $5.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0065】

[実施例 29]

実施例 28 で調製した熱伝導性シリコングリースに白金含有量が 0.5 重量% である白金の 1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 0.25 重量部を室温で混合して熱伝導性シリコン組成物を調製した。この組成物を 80°C で 15 分間加熱することによりヒドロシリル化反応させて、熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 56 であり、熱伝導率は $5.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。

【0066】

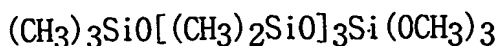
[比較例 1]

混合装置に、メチルトリメトキシシラン 5.0 重量部、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ である球状アルミナ粉末 95 重量部を投入し、室温で混合したが、均一な熱伝導性シリコングリースを調製することはできなかった。

【0067】

[比較例 2]

混合装置に、粘度 2.5 mPa·s である、式:



で表されるシリコンオイル 5.0 重量部、平均粒径が 10 μm である球状アルミナ粉末 95 重量部を投入し、室温で混合したが、均一な熱伝導性シリコングリースを調製することはできなかった。

【0068】

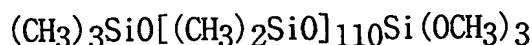
[比較例 3]

混合装置に、デシルトリメトキシシラン 5.0 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 50 であった。

【0069】

[比較例 4]

混合装置に、粘度 125 mPa·s である、式:



で表されるシリコンオイル 1.0 重量部、粘度が 106 mPa·s である分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 4.0 重量部、平均粒径が 40 μm である真球状アルミナ粉末 57 重量部、平均粒径が 2.2 μm である不定形状アルミナ粉末 38 重量部を投入し、室温で混合して、アルミナ粉末の含有量が 82.8 容積%である熱伝導性シリコングリースを調製した。この熱伝導性シリコングリースの 1/4 ちょう度は 89 であった。

【0070】

【発明の効果】

本発明の熱伝導性シリコン組成物は、高熱伝導性のシリコン組成物を得るために熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱作業性が良好であるという特徴がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高熱伝導性のシリコン組成物を得るために熱伝導性充填剤を多量に含有しても、取扱作業性が良好である熱伝導性シリコン組成物を提供する。

【解決手段】 (A)シリコンオイルを主剤とし、(B)熱伝導性充填剤を含有する熱伝導性シリコン組成物であって、前記(A)成分が分子中にケイ素原子に結合したアルコキシ基、アルコシアルコキシ基、アルケノキシ基、またはアシロキシ基を有し、前記(B)成分が前記(A)成分により表面処理されていることを特徴とする熱伝導性シリコン組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-325895
受付番号	50201693704
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年11月 8日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 5 8 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 0 0 7 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋室町 2 丁目 3 番 1 6 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 1 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 3 号

氏 名

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.